

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-210494**

(43)Date of publication of application : **30.07.2002**

(51)Int.Cl. **C02F 9/00**

B01D 19/00

C02F 1/20

C02F 1/32

C02F 1/42

C02F 1/44

C02F 1/72

(21)Application number : **2001-010433**

(71)Applicant : **KURITA WATER IND LTD**

(22)Date of filing : **18.01.2001**

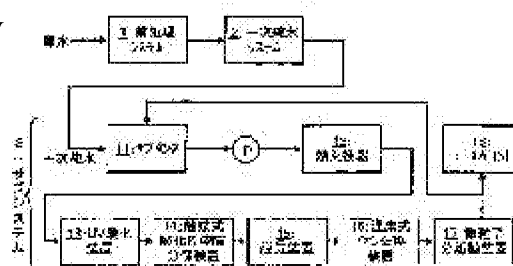
(72)Inventor : **HAYASHI KAZUKI
KOIZUMI MOTOMU**

(54) DEVICE FOR MANUFACTURING EXTRAPURE WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture high purity extra-pure water in which concentrations of oxidants such as DO, TOC and H₂O₂ are remarkably low.

SOLUTION: This device for manufacturing extra-pure water has a UV ray oxidation device 13 for radiating UV rays having wavelength near 185 nm, an oxidant catalytically decomposing device 14, a degassing device 15, a mixed bed type ion exchange equipment 16 and a fine particle separating membrane device 17 and water can be passed therethrough in this order.



Partial English Translation

[0014]

[Embodiments of the Invention]

An ultra-pure water production device of the present invention will be explained in detail below while referring to the diagrams.

[0015]

Fig. 1 is a schematic diagram which shows an embodiment of the ultra-pure water production device of the present invention.

[0016]

In this ultra-pure water production device, primary pure water which is obtained by each pretreatment process (usually pure water with a TOC concentration of less than 2ppb) is passed in sequence through a subtank 11, a pump P, a heat exchanger 12, a UV ray oxidation device 13, an oxidant catalytic decomposition device 14, a degassing device 15, a mixed bed type ion exchange equipment 16 and a fine particle separating membrane device 17, and the ultra-pure water which is obtained is sent to a point of use 18.

[0017]

As the UV ray oxidation device 13, it is possible to use a UV oxidation device usually used in the ultra-pure water production device, for example a UV ray oxidation device which uses a low pressure mercury lamp, which irradiates UV with a wavelength in the proximity of 185 nm. The TOC within the primary pure water is broken down into organic acids and CO₂ by the UV ray oxidation device 13. In addition, H₂O₂ is generated from water by excessive irradiation with the UV ray oxidation device 13.

[0018]

The processed water of the UV ray oxidation device is then flown through the oxidant catalytic decomposition device 14. As an oxidant decomposition catalyst of the oxidant catalytic decomposition device 14, it is possible to preferably use a noble metal catalyst which is known as an oxidation-reduction catalyst, for example, a palladium catalyst having strong reduction effects such as a palladium compound such as metal palladium (Pd), palladium oxide, palladium hydroxide or platinum (Pt). This type of noble metal catalyst can be used as it is or can be supported to a support such as titanium dioxide, alumina, activated carbon, zeolite or an ion exchange resin. In the

case where the catalyst is supported to a support, it is preferable that the amount of the catalyst to the support be 0.1 – 10 % by weight, which is a usual catalyst amount to the support.

[0019]

As a support, titanium dioxide, alumina or zeolite from which there is no likelihood of TOC elution are preferable, however, even in the case where an activated carbon or ion exchange resin is used as the support, the catalyst is supported on the surface of the support and even if the catalyst contacts with H_2O_2 , it is very unlikely that the H_2O_2 will deteriorate the support because the H_2O_2 is immediately broken down by the catalyst surface.

[0020]

Furthermore, in order to support palladium to an anion exchange resin, the anion exchange resin is first filled into a column, then an acidic solvent of palladium chloride is passed through. Formalin may be further added and reduces palladium chloride if it used as a metal palladium.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-210494

(P2002-210494A)

(43) 公開日 平成14年7月30日 (2002.7.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	7-コード* (参考)
C 0 2 F 9/00	5 0 3	C 0 2 F 9/00	5 0 3 B 4 D 0 0 6
	5 0 2		5 0 2 G 4 D 0 1 1
			5 0 2 J 4 D 0 2 5
			5 0 2 N 4 D 0 3 7
			5 0 2 R 4 D 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-10433 (P2001-10433)

(22) 出願日 平成13年1月18日 (2001.1.18)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 林 一樹

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内

(72) 発明者 小泉 求

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内

(74) 代理人 100066911

弁理士 重野 剛

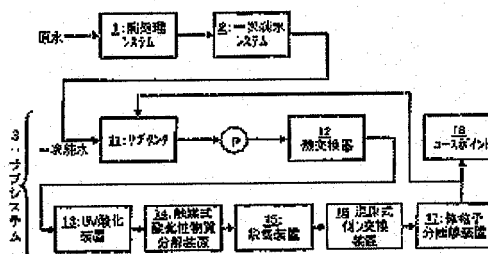
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超純水製造装置

(57) 【要約】

【課題】 DO、TOC、H₂O₂等の酸化性物質濃度が著しく低い高純度超純水を製造する。

【解決手段】 185nm付近の波長を有する紫外線を照射する紫外線酸化装置13と、触媒式酸化性物質分解装置14と、脱気装置15と、混床式イオン交換装置16と、微粒子分離膜装置17とを有し、この順に通水可能な超純水製造装置。



(2)

特開2002-210494

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 185nm付近の波長を有する紫外線を照射する紫外線酸化装置と、
触媒式酸化性物質分解装置と、
脱気装置と、
混床式イオン交換装置と、
微粒子分離膜装置とを有し、この順に通水可能とした超純水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は超純水製造装置に係り、特に溶存酸素(DO)、全有機態酸素(TOC)及び過酸化水素(H₂O₂)等の酸化性物質濃度が極めて低い超純水を製造することができる超純水製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体洗浄用水として用いられている超純水は、図3に示すように前処理システム1、一次純水システム2及びサブシステム3から構成される超純水製造装置で原水(工業用水、市水、井水等)を処理することにより製造されている。図3において、各システムの役割は次の通りである。

【0003】凝集、加圧浮上(沈殿)、濾過装置等よりなる前処理システム1では、原水中の懸濁物質やコロイド物質の除去を行う。逆浸透(RO)膜分離装置、脱気装置及びイオン交換装置(混床式、2床3塔式又は4床5塔式)を備える一次純水システム2では原水中のイオンや有機成分の除去を行う。なお、RO膜分離装置では、塩類除去のほかにイオン性、コロイド性のTOCを除去する。イオン交換装置では、塩類除去のほかにイオン交換樹脂によって吸着又はイオン交換されるTOC成分を除去する。脱気装置(窒素脱気又は真空脱気)では溶存酸素の除去を行う。

【0004】熱交換器、低圧紫外線(UV)酸化装置、混床式イオン交換装置及び限外濾過(UF)膜分離装置を備えるサブシステム3では、水の純度をより一層高め超純水にする。なお、低圧UV酸化装置では、低圧UVランプより出される波長185nmの紫外線によりTOCを有機酸さらにはCO₂まで分解する。分解された有機物及びCO₂は後段のイオン交換樹脂で除去される。UF膜分離装置では、微小粒子が除去されイオン交換樹脂の流出粒子も除去される。

【0005】特開平9-29251号公報には、このような超純水製造装置において、サブシステム3の混床式イオン交換装置とUF膜分離装置との間に膜式脱気装置を設けることにより、得られる超純水のDOを低減することが提案されている。この超純水製造装置であれば、UV酸化装置から混床式イオン交換装置を通ることにより発生したDOを膜式脱気装置で除去することにより、得られる超純水中のDOの値を低下させることができ

2

る。即ち、水中のTOCに対しUV酸化装置のUV照射量が過剰になるとH₂O₂が発生し、生成したH₂O₂が後段の混床式イオン交換装置のイオン交換樹脂と接触して分解され、酸素が生成し、これがDOを増加させる原因となっていることから、特開平9-29251号公報の超純水製造装置では、混床式イオン交換装置の後段に膜式脱気装置を設け、この膜式脱気装置でDOを除去する。

【0006】ところで、UV酸化装置で発生したH₂O₂は混床式イオン交換装置のイオン交換樹脂と接触すると分解されるが、その際、イオン交換樹脂を劣化させ、イオン交換樹脂の分解でイオン交換樹脂由来のTOCが生成し、得られる超純水の水質低下の原因となる。また、混床式イオン交換装置に通水後もなお残留するH₂O₂は、混床式イオン交換装置の後段の膜式脱気装置の脱気膜を劣化させる。

【0007】そこで、このようなH₂O₂に起因する問題を解決するために、UV酸化装置と混床式イオン交換装置との間にアニオン交換樹脂を充填したアニオン交換塔や、炭素系吸着剤を充填した吸着塔を設け、UV酸化装置で生成したH₂O₂を混床式イオン交換装置の前段で除去した後、混床式イオン交換装置に通水することも提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】アニオン交換塔や吸着塔を設けて混床式イオン交換装置の前段でH₂O₂を除去することにより、H₂O₂に起因する混床式イオン交換装置のイオン交換樹脂の劣化や膜式脱気装置の脱気膜の劣化の問題は解消されるが、従来の超純水製造装置では、TOCの発生に対しての十分な配慮がなされていないために、TOC濃度の低い超純水を得ることができないという問題があった。

【0009】即ち、H₂O₂がアニオン交換樹脂と接触することにより、H₂O₂が分解除去されるが、これにより、アニオン交換樹脂の劣化による樹脂由来のTOCの溶出の問題がある。また、炭素系吸着剤でもTOC溶出の問題がある。また、アニオン交換樹脂や活性炭によるH₂O₂分解では、分解により酸素が生成して後段の脱気装置の負荷を増加させる問題がある。

【0010】本発明は上記従来の問題点を解決し、DO、TOC、H₂O₂等の酸化性物質濃度が著しく低い高純度の超純水を製造することができる超純水製造装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の超純水製造装置は、185nm付近の波長を有する紫外線を照射する紫外線酸化装置と、触媒式酸化性物質分解装置と、脱気装置と、混床式イオン交換装置と、微粒子分離膜装置とを有し、この順に通水可能としたことを特徴とする。

【0012】酸化性物質を触媒で分解する触媒式酸化性

(3)

特開2002-210494

3

物質分解装置であれば、酸化性物質の分解効率が高く、しかも H_2O_2 等の酸化性物質と接触することによる劣化及びTOC溶出の問題もない。さらに、触媒式酸化性物質分解装置の場合、 H_2O_2 を分解すると水が生成するが、酸素は殆ど生成せず、後段の脱気装置の負荷を増大させることがない。

【0013】また、この触媒を活性炭やイオン交換樹脂等の担体に担持して用いる場合でも、担体表面に触媒が担持され、 H_2O_2 は触媒表面で直ちに分解されるため、 H_2O_2 により担体が劣化してTOCを溶出させることもない。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の超純水製造装置を詳細に説明する。

【0015】図1は本発明の超純水製造装置の実施の形態を示す系統図である。

【0016】この超純水製造装置では、各種前処理工程より得られた一次純水（通常の場合、TOC濃度2ppb以下の純水）をサブタンク11、ポンプP、熱交換器12、UV酸化装置13、触媒式酸化性物質分解装置14、脱気装置15、混床式イオン交換装置16及び微粒子分離装置17に順次に通水し、得られた超純水をユースポイント18に送る。

【0017】UV酸化装置13としては、通常、超純水製造装置に用いられる185nm付近の波長を有するUVを照射するUV酸化装置、例えば低圧水銀ランプを用いたUV酸化装置を用いることができる。このUV酸化装置13で、一次純水中のTOCが有機酸、更には CO_2 に分解される。また、このUV酸化装置13では過剰に照射されたUVにより、水から H_2O_2 が発生する。

【0018】UV酸化装置の処理水は、次いで触媒式酸化性物質分解装置14に通水される。触媒式酸化性物質分解装置14の酸化性物質分解触媒としては、酸化還元触媒として知られる貴金属触媒、例えば、金属パラジウム、酸化パラジウム、水酸化パラジウム等のパラジウム（Pd）化合物又は白金（Pt）、なかでも還元作用の強力なパラジウム触媒を好適に使用することができる。このような貴金属触媒はそのままで用いても良く、二酸化チタン、アルミナ、活性炭、ゼオライト、イオン交換樹脂等の担体に担持させて用いても良い。触媒を担体に担持させる場合、触媒の担持量は通常担体に対する触媒の担持量で0.1～10重量%とすることが好ましい。

【0019】担体としては、TOC溶出の恐れが全くない二酸化チタン、アルミナ、ゼオライトが好ましいが、活性炭やイオン交換樹脂を担体として使用した場合でも、担体表面に触媒が担持され、 H_2O_2 と接触しても触媒表面で直ちに H_2O_2 が分解されるため、 H_2O_2 が担体を劣化させることは殆どない。

【0020】なお、アニオン交換樹脂にパラジウムを担

4

持させるにはアニオン交換樹脂をカラムに充填し、次いで塩化パラジウムの酸性溶液を通水すればよい。金属パラジウムとして担持させるのであれば、さらにホルマリンなどを加えて還元すればよい。

【0021】触媒の形状は、粉末状、粒状、ペレット状など何れの形状でも利用できる。粉末状のものを使用する場合には、反応槽を設けてこの反応槽に適量添加すれば良い。また、粒状又はペレット状のものはカラム等に充填し、UV酸化装置13の処理水を連続的に通水して処理することができ、有利である。ただし、粉末状のものでも、流動床を形成することによって連続処理に使用することができる。

【0022】この触媒式酸化性物質分解装置14により、TOCの溶出の問題を生じることなく、UV酸化装置13で発生した H_2O_2 、その他の酸化性物質が触媒により効率的に分解除去される。そして、 H_2O_2 の分解により、水は生成するが、アニオン交換樹脂や活性炭のように酸素を生成させることは殆どなく、DO増加の原因とならない。

【0023】酸化性物質14の処理水は、次いで脱気装置15に通水される。脱気装置15としては、従来の一次純水システム2に用いられるような真空脱気装置、窒素脱気装置や特開平9-29251号公報に記載されるような膜式脱気装置を用いることができる。

【0024】膜式脱気装置としては、脱気膜の一方の側に水を流し、他方の側を真空ポンプで排気し、溶存酸素を膜を透過させて真空側に移行させて除去するようにしたものを用いられる。なお、この膜の真空側には若干の水分が脱気膜を透過して出てくるので、この真空側に窒素等のガスを流し、水分を除去して膜性能の低下を防止するのが好ましい。 N_2 流量は一定でも良く、変動させても良い。

【0025】脱気膜は、酸素、窒素、蒸気等のガスは通過するが水は透過しない膜であれば良く、例えば、シリコンゴム系、ポリテトラフルオロエチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系等がある。この脱気膜としては市販の各種のものをを用いることができる。

【0026】この膜式脱気装置の真空度は40～70 Torr、 N_2 等のガスの真空側流量は水流量の5～25%とするのが好ましい。なお、この運転条件は、膜性能により任意に設定できるが、通常上記のような範囲が好ましい。真空度が過度に低いと脱気効率が低下し、逆に過度に大きいと膜を通して水も透過側に出てきて効率が悪くなる。 N_2 流量は過度に少ないと水分除去が十分でなく脱気効率が低下し、大きすぎると真空度が上がらず脱気効率が低下する。

【0027】この脱気装置15により、水中のDOや CO_2 が効率的に除去される。

【0028】脱気装置15の処理水は次いで混床式イオン交換装置16に通水される。混床式イオン交換装置1

(4)

特開2002-210494

5

6

6としては、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とをイオン負荷に応じて混合充填した非再生型混床式イオン交換装置を用いるのが好ましく、この混床式イオン交換装置16により、水中のカチオン及びアニオンが除去され、水の純度が高められる。

【0029】混床式イオン交換装置16の処理水は次いで微粒子分離膜装置17に通水される。微粒子分離膜装置17としては、通常の超純水製造装置に用いられるUF膜分離装置等を用いることができ、この微粒子分離膜装置17で水中の微粒子、例えば混床式イオン交換装置16からのイオン交換樹脂の流出微粒子等が除去され、これにより、TOC、CO₂、DO、H₂O₂、イオン性物質及び微粒子が高度に除去された高純度の超純水が得られる。

【0030】図1の構成は本発明の超純水製造装置の一例であり、本発明の超純水製造装置は、従来の装置と同様に前処理システム、一次純水システム、サブシステムから構成され、その一連の構成単位装置のうちのサブシステムにおいて、UV酸化装置、触媒式酸化性物質分解装置、脱気装置、混床式イオン交換装置及び微粒子分離膜装置をこの順で備えている限り、各種の機器を組み合わせることができる。例えば、混床式イオン交換装置の後にRO膜分離装置を設置しても良い。また、原水をpH4.5以下の酸性下、かつ、酸化剤存在下で加熱分解処理して原水中の尿素及び他のTOC成分を分解した後、脱イオン処理する装置を組み込むこともできる。UV酸化装置や混床式イオン交換装置、脱気装置等は多段に設置されても良い。また、前処理システム1や一次純水システム2についても、何ら図3に示すものに限定されるものではなく、他の様々な装置の組み合わせを採用し得る。

【0031】

【実施例】以下に比較例及び実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0032】実施例1

水道水（野木町水）を原水として、図1の装置により超*

*純水を製造した。

【0033】まず、原水を活性炭塔、UF膜分離装置、2段RO膜分離装置、膜式脱気装置及び混床式イオン交換装置に順次通水して一次純水を得、この一次純水を6m³/hrの流量で図1に示すサブシステム3に通水して超純水を製造した。サブシステム3に用いた各装置の仕様は次の通りである。

UV酸化装置（日本フォトサイエンス社製低圧UV酸化装置（波長185nm付近、0.32kW・hr/m³））

触媒式酸化性物質分解装置（二酸化チタンを担体としたパラジウム触媒充填塔）

脱気装置（ヘキスト社製Liqui-Celを充填した膜式脱気装置）

混床式イオン交換装置（非再生型混床式イオン交換装置）

微粒子分離膜装置（栗田工業（株）製UF膜分離装置「KU-1510」）

【0034】なお、触媒式酸化性物質分解装置の通水SVは800hr⁻¹とし、膜脱気装置の真空度は50Torr、N₂流量は0.9Nm³/hrとした。また、混床式イオン交換装置の通水SVは80hr⁻¹とした。

【0035】この処理において、UV酸化装置の入口水及び出口水と得られた超純水（UF膜分離装置の出口水）の水質は表1に示す通りであった。

【0036】比較例1

実施例1において図2に示す如く、触媒式酸化性物質分解装置14の代りにアニオン交換塔19を設け、UV酸化装置13の出口水をアニオン交換塔19にSV50hr⁻¹で通水した後、脱気装置15、混床式イオン交換装置16、微粒子分離膜装置17に順次通水したこと以外は同様に処理を行ったところ、得られた超純水の水質は表1に示す通りであった。

【0037】

【表1】

	UV酸化装置		超純水の水質	
	入口水	出口水	実施例1	比較例1
TOC (μg/L)	4.2	1.2	0.28	0.83
DO (μg/L)	1.8	1.2	0.5	0.9
H ₂ O ₂ (μg/L)	3.0	38	2.5	2.4

【0038】表1より次のことが明らかである。

【0039】即ち、比較例1では、UV酸化装置13の処理水をアニオン交換塔19に通水してH₂O₂を分解除去し、次いで脱気装置15で脱気処理するため、H₂O₂及びDOを低減することができるが、H₂O₂等の酸化性物質とアニオン交換樹脂との反応で樹脂から溶出するTOCのために、得られる超純水のTOCは十分低

減できない。

【0040】これに対して、実施例1では、触媒式酸化性物質分解装置14でH₂O₂等の酸化性物質を除去し、この酸化性物質の除去に当たりTOCの溶出の問題がないため、H₂O₂、DO、TOCがいずれも低純度まで低減された超純水を得ることができる。特に、TOCは比較例1に比べ著しく低減されており、また、

(5)

特開2002-210494

7

8

触媒式酸化性物質分解装置で酸素の生成が殆どないため、DOも比較例1に比べ一層低減されている。

【0041】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の超純水製造装置によれば、DO、TOC、 H_2O_2 等の酸化性物質濃度が著しく低い高純度超純水を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の超純水製造装置の実施の形態を示す系統図である。

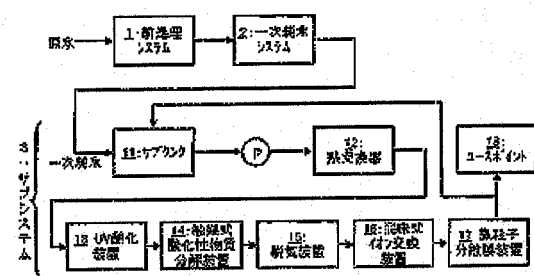
【図2】比較例1の超純水製造装置を示す系統図である。

【図3】従来の超純水製造装置を示す系統図である。 *

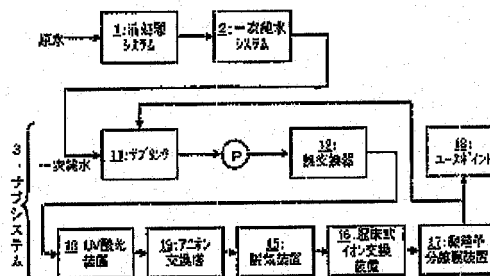
*【符号の説明】

- 1 前処理システム
- 2 一次純水システム
- 3 サブシステム
- 11 サブタンク
- 12 熱交換器
- 13 UV酸化装置
- 14 触媒式酸化性物質分解装置
- 15 脱気装置
- 16 混床式イオン交換装置
- 17 微粒子分離膜装置
- 18 ユースポイント
- 19 アニオン交換塔

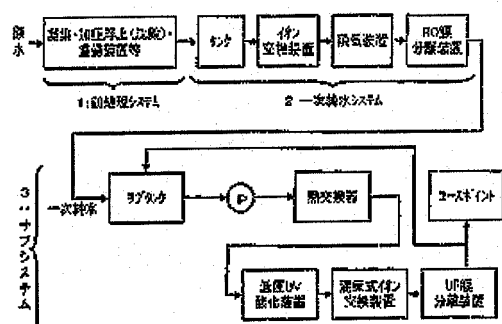
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正音】

【提出日】平成13年1月24日(2001. 1. 24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】この超純水製造装置では、各種前処理工程より得られた一次純水(通常の場合、TOC濃度2ppb以上の純水)をサブタンク11、ポンプP、熱交換器12、UV酸化装置13、触媒式酸化性物質分解装置14、脱気装置15、混床式イオン交換装置16及び微粒子分離膜装置17に順次に通水し、得られた超純水をユースポイント18に送る。

(6)

特開2002-210494

【手続補正書】

【提出日】平成13年1月25日(2001. 1. 25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

*【0016】この超純水製造装置では、各種前処理工程より得られた一次純水（通常の場合、TOC濃度2ppb以上の純水）をサブタンク11、ポンプP、熱交換器12、UV酸化装置13、触媒式酸化性物質分解装置14、脱気装置15、混床式イオン交換装置16及び微粒子分離装置17に順次に通水し、得られた超純水をユースポイント18に送る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		識別記号		FI		ターム(参考)	
C02F	9/00	502		C02F	9/00	502Z	
		504				504B	
						504E	
B01D	19/00			B01D	19/00	H	
C02F	1/20			C02F	1/20	A	
	1/32				1/32		
	1/42				1/42	A	
	1/44				1/44	J	
	1/72	101			1/72	101	

Fターム(参考) 4D006 GA06 GA41 KA01 KB04 KB11
 KB12 KB17 MC22 MC30 MC53
 MC65 PB06 PB62 PB63 PB65
 PC02
 4D011 AA17
 4D025 AA04 BA08 BA13 BA22 BB04
 DA01 DA03 DA04 DA10
 4D037 AA03 BA18 BA23 CA01 CA03
 CA11 CA15
 4D050 AA05 BC09 BD06 CA03 CA06
 CA08 CA09